

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 2 8 0 0 0 9

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 10 月 4 日

(51) Int. Cl.

C23C 14/35

C01G 23/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9046-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 7 2 5 7 3

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 30 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 6 2 6 4

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 橋本 頼重

兵庫県三田市テクノパーク十二番の六 三

菱マテリアル株式会社三田工場内

(72) 発明者 納田 文男

兵庫県三田市テクノパーク十二番の六 三

菱マテリアル株式会社三田工場内

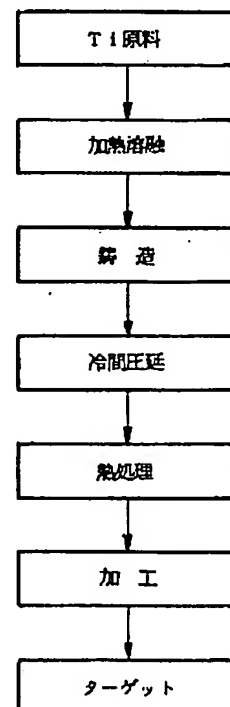
(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用ターゲット及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 スパッタリング時に発生するパーティクル数を大幅に減少させることができ、したがって、半導体素子の歩留まりを大幅に向上させることができるスパッタリング用ターゲット及びその製造方法を提供する。

【構成】 ターゲットは、Na, Ca, Mg, Cu, Al, Cr, Mn, Fe, Ni の合計を重量比で 50 ppm 以下含み、残部が Ti と不可避不純物からなり、かつ、これらの合計 100 重量部に対して重量比で  $O_2$  を 20 ~ 1000 ppm 含み、さらに、最大結晶粒径が 30  $\mu m$  以下である。また、製法は、Na, Ca, Mg, Cu, Al, Cr, Mn, Fe, Ni の合計が重量比で 50 ppm 以下、残部が Ti と不可避不純物、かつ、重量比で  $O_2$  を 20 ~ 1000 ppm 含む原料を加熱熔融し、得られた熔融物を鑄造してインゴットとし、該インゴットを圧下率 50 % 以上で冷間圧延し、その後 600 °C 未満の温度で熱処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計を重量比で50ppm以下含み、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計100重量部に対して重量比で酸素を20~1000ppm含み、さらに、最大結晶粒径が30 $\mu$ m以下であることを特徴とするスパッタリング用ターゲット。

【請求項2】 ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計が重量比で50ppm以下、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計100重量部に対して重量比で酸素を20~1000ppm含む原料を加熱熔融し、得られた熔融物を鋳造してインゴットとし、該インゴットを圧下率50%以上で冷間圧延し、その後600℃未満の温度で熱処理することを特徴とする請求項1記載のスパッタリング用ターゲットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、LSIやVLSI等の半導体素子の製造に用いて好適なスパッタリング用ターゲット及びその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、VLSIに代表される半導体工業は依然として急速に進歩しつつあり、例えば、16MビットDRAM (Dynamic Random Access Memory) 等のSi MOS (Metal Oxide Semiconductor) メモリー等の半導体素子 (チップ) においては、高集積化、高信頼度化、高機能化が進むにつれて微細加工技術に要求される精度も益々高まる一方であり、用いられる様々な種類のスパッタリング用ターゲット (以下、単にターゲットと略称する) についてもより均一な金属相のものが求められている。これらのターゲットの一種に高純度のチタンからなるターゲットがある。このターゲットは、例えば、純度が99.995重量% (4N5:但し、水素、炭素、窒素、酸素、塩素等の揮発成分を除く) のチタン板を、例えば900℃で1時間加熱した後、熱間圧延にて所定寸法まで圧延し、前記加熱と同一温度 (ここでは900℃) で30分焼鈍し、削り出し法により所定の寸法のターゲットとするもので、該ターゲットの最大結晶粒径は200 $\mu$ m程度である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記のターゲットを用いてスパッタリングを行った場合、このターゲットの結晶粒径がほぼ200 $\mu$ m程度と極めて大きく、スパッタリングする際に粗大なチタン粒子が基になってパーティクル (微粒子) が発生し易くなる。したがって、できた半導体素子にパーティクルが多数発生し、歩留まりが大幅に低下するという問題点があった。例え

ば、4インチのシリコンウェーハ上に上記ターゲットを用いて膜厚300nmの薄膜を成膜した場合、発生するパーティクルは平均で500個/枚と多く、スパッタリング後の歩留まりが大幅に低下する一因になっている。

【0004】 この発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、スパッタリング時に発生するパーティクル数を大幅に減少させることができ、したがって、半導体素子の歩留まりを大幅に向上させることができるスパッタリング用ターゲット及びその製造方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、この発明は次の様なターゲット及びその製造方法を採用した。すなわち、請求項1記載のターゲットは、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計を重量比で50ppm以下含み、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計100重量部に対して重量比で酸素を20~1000ppm含み、さらに、最大結晶粒径が30 $\mu$ m以下であることを特徴としている。

【0006】 ここで、酸素濃度を20~1000ppmとしたのは、チタンは高純度であればある程、低温で再結晶し易くなり結晶粒が粗大化するので、20ppm以上の酸素を添加することにより再結晶を抑制し、結晶粒を微細化させるからであり、また、1000ppmを超えると酸素が過剰になりターゲットの純度が低下し得られる膜の特性が低下するからである。また、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計を50ppm以下含むこととしたのは、これら不純物の合計の濃度が50ppmを超えると、16MビットDRAM用の回路形成用には使用できないからである。なお、ここでは、チタンの純度を、水素、炭素、窒素、酸素、塩素等の揮発成分を除いた成分中の重量比で表わす。例えば、4N5とは、チタンが99.995重量%、残部がナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケル、及び不可避不純物の不揮発成分である。

【0007】 このターゲットでは微視的な均一性が大幅に向上するために、該ターゲットの表面からスパッタされる原子の流れが極めて均一かつ等方的な流れとなり、成膜されたスパッタ膜のパーティクル数が減少する。

【0008】 また、請求項2記載のターゲットの製造方法は、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計が重量比で50ppm以下、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計100重量部に対して重量比で酸素を20~1000ppm含む原料を加熱熔融し、得られた熔融物を鋳造してインゴットとし、該インゴットを圧下率50%以上で冷間圧延し、その後600

て未満の温度で熱処理することにより、請求項 1 に記載するターゲット特性のものを製造することを特徴とする製造方法である。

【0009】ここで、冷間圧延後熱処理することとしたのは、金属の結晶組織は冷間圧延により破壊されて結晶の配向性が高まった層状組織になり、その後の熱処理により結晶の配向性を除去するためである。また、熱処理温度は、結晶の配向性を除去することができ、かつチタンが酸化し難い温度であればよい。

【0010】

【実施例】以下、この発明の一実施例のターゲット及びその製造方法について説明する。このターゲットは、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの合計が重量比で 50 p p m 以下含まれ、残部がチタンと不可避不純物とされ、これらの合計 100 重量部に対し重量比で 20 ~ 1000 p p m の酸素が含まれたもので、その最大結晶粒径が 30 μ m 以下とされたものである。

【0011】次に、前記ターゲットの製造方法について図 1 に基づき説明する。まず、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ニッケルの各濃度の合計が重量比で 50 p p m 以下、残部がチタンと微量成分（不可避不純物）からなり、かつ、これらの合計 100 重量部に対して重量比で酸素を 20 ~ 1000 p p m 含む塊状のチタン原料を水冷銅ハース（銅容器）中に充填し、このチタン原料に高エネルギーの電子ビームを照射し加熱熔融した。該電子ビームとしては、例えば、電子線加熱型が好適に用いら

れ、この場合の加速電圧は 20 k V、電子流は 1.0 A 程度であった。また、このときの熔融温度は 1660℃ 以上であった。なお、前記電子ビームの代わりにプラズマビームまたはプラズマアーク等を用いても全く同様の効果を得ることができた。この加熱熔融の際に、熔融チタン中のナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、マンガン、ニッケル及び酸化チタン等の不純物が揮発し除去されるために、熔融チタンはさらに純化され、純度が 99.995 重量%（4N5）を越える高純度となった。

10

【0012】次いで、得られた熔融チタンを冷却、鑄造し均一な金属相のインゴットとした。次いで、該インゴットを冷間圧延しチタン板とした。ここでは、冷間圧延の圧延回数を 3 ~ 5 回とし、全体の圧下率を 50 % 以上とした。例えば、圧延回数を 4 回、各回の圧下率を各々 16 % とした場合では、全体の圧下率は 50.2 % となった。次いで、この冷間圧延したチタン板を熱処理した。ここでの熱処理条件は、温度 500℃、1 時間とした。冷間圧延したチタン板を比較的低温で熱処理することにより、結晶の配向性が除去された均一な厚みの高純度チタン板となった。次いで、この高純度チタン板を削り出し法により所定寸法のターゲットに加工した後、ボンディング等の仕上加工を行い製品（ターゲット）とした。

20

【0013】表 1 及び表 2 は、上記実施例のターゲットと、酸素濃度が本発明の範囲から外れたターゲット（比較例）各々の不純物濃度を比較したものである。

【表 1】

	No.	不純物濃度 (ppm)						
		非ガス成分 (不揮発成分)						
		Na	Ca	Mg	Cu	Al	Cr	Mn
実施例	1	<0.1	<0.5	<0.5	<1	<1	1	<0.5
	2	0.2	<0.5	<0.5	<1	1	<1	<0.5
	3	<0.1	<0.5	<0.5	<1	1	1	<0.5
	4	0.2	<0.5	<0.5	<1	1	1	<0.5
	5	0.2	<0.5	<0.5	<1	1	<1	<0.5
	6	0.9	<0.5	<0.5	7	9	9	4
比較例	7	0.1	<0.5	<0.5	<1	2	<1	<0.5
	8	0.1	<0.5	<0.5	<1	1	1	<0.5
	9	<0.1	<0.5	<0.5	<1	1	1	<0.5
	10	<0.1	<0.5	<0.5	<1	1	1	<0.5

	No.	不純物濃度 (ppm)					
		非ガス成分 (不揮発成分)		ガス成分 (揮発成分)			
		Fe	Ni	C	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
実施例	1	<1	<1	30	15	0.6	20
	2	1	<1	10	20	0.1	450
	3	2	1	<10	20	0.3	980
	4	1	<1	10	20	0.1	450
	5	1	<1	10	20	0.1	450
	6	10	9	15	20	0.1	300
比較例	7	<1	1	10	18	0.5	10
	8	<1	1	15	20	0.3	1100
	9	1	<1	10	20	0.1	400
	10	1	<1	10	20	0.1	400

【0015】表中のNa, Ca, Mg, Cu, Al, Cr, Mn, Fe, Niの各元素については原子吸光分析により各々分析した。また、ガス成分（揮発成分）であるH<sub>2</sub>については熱伝導度法、Cについては非分散赤外線吸収法、N<sub>2</sub>については熱伝導度法、Cl<sub>2</sub>についてはグローディスチャージ式質量分析法、O<sub>2</sub>については非分散赤外線吸収法により各々分析した。ここで、前記ガス成分とは、加熱時に単体で気体になったり、または他の元素と反応して気体を発生させることにより、ターゲット中にボイドを発生させるものである。

【0016】また、表3は、上記実施例のターゲットと、比較例のターゲット各々の最大結晶粒径、圧下率、熱処理温度及びパーティクル密度を比較したものである。ここでは、最大結晶粒径は、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて計測した。また、パーティクル密度は、4インチのシリコンウェーハ上に膜厚300nmの薄膜を成膜し、これらの薄膜のパーティクルの発生数を計測した。

【表3】

	No.	最大結晶粒径 ( $\mu\text{m}$ )	圧下率 (%)	熱処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	パーティクル密度 (個/ $\text{cm}^2$ )
実施例	1	29	50.2	500	0.4
	2	12	50.2	500	0.3
	3	5	50.2	500	0.3
	4	10	72.0	500	0.4
	5	11	50.2	400	0.3
	6	11	50.2	500	0.3
比較例	7	150	50.2	500	12.5
	8	100	50.2	500	4.0
	9	110	48	500	9.0
	10	130	50.2	600	11.0

【0017】表3から明らかな様に、上記実施例のターゲットは最大結晶粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であり、比較例が $100\mu\text{m}$ 以上であるのと比べて微視的な均一性が大幅に向上していることがわかる。また、パーティクル密度が $0.4\text{個}/\text{cm}^2$ 以下であり、比較例の $4\text{個}/\text{cm}^2$ 以上と比べて大幅に減少していることもわかる。これより、上記実施例のターゲットは比較例のターゲットと比べてパーティクルの発生数が大幅に減少していることが確認された。

【0018】

【発明の効果】以上説明した様に、この発明の請求項1記載のターゲットによれば、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガ、鉄、ニッケルの合計を重量比で $50\text{ppm}$ 以下含み、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計 $100\text{重量部}$ に対して重量比で酸素を $20\sim 1000\text{ppm}$ 含み、さらに、最大結晶粒径が $30\mu\text{m}$ 以下であるとしたので、ターゲットの微視的な均一性を大幅に向上させることができ、該ターゲットの表面からスパッタされる原子の流れを極めて均一かつ等方的な流れとする

ことができ、スパッタリング時のパーティクルの発生を大幅に減少させることができる。したがって、このターゲットを用いてスパッタリングされる半導体の歩留まりを大幅に向上させることができる。

【0019】また、請求項2記載のターゲットの製造方法によれば、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、銅、アルミニウム、クロム、マンガ、鉄、ニッケルの合計が重量比で $50\text{ppm}$ 以下、残部がチタンと不可避不純物からなり、かつ、これらの合計 $100\text{重量部}$ に対して重量比で酸素を $20\sim 1000\text{ppm}$ 含む原料を加熱溶融し、得られた溶融物を鑄造してインゴットとするので、均一な金属相からなるインゴットを得ることができる。また、該インゴットを圧下率 $50\%$ 以上で冷間圧延し、その後 $600^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で熱処理するので、ターゲットの最大結晶粒径を $30\mu\text{m}$ 以下に抑えることができ、得られたターゲットの微視的な均一性を大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のターゲットの製造方法を示す工程図である。

【図 1】

